

p-メトキシベンゾイルメラミン類の合成

北島 英彦* · 大島 好文** · 谷口 禎***

Synthesis of *p*-Methoxybenzoylmelamines

Hidehiko KITAJIMA, Yoshibumi OSHIMA, Tadashi TANIGUTHI

Anisic acid, mp. 181–1.5°C, was prepared by oxidizing anisaldehyde with aqueous potassium permanganate in 87 % yield. Anisic anhydride, mp. 97.5–8.5°C, (AA), was obtained from anisic acid and acetic anhydride in the ordinary method in 74 % yield.

The following new compounds, ((1)–(4)), were synthesized by acylation of melamine, (M), or diacetylmelamine, (DM), with AA.

Mono-*p*-methoxybenzoylmelamine, mp. 292–2.5°C, (1), was obtained by boiling of M and AA in pyridine in the molar ratio of 1:2. DM and AA in the molar ratio of 1:2 were reacted by fusion at 201–4°C to obtain mono-*p*-methoxybenzoyldiacetylmelamine, mp. 278–280°C, (2).

Partial saponification of (2) with 5 % aqueous sodium hydroxide by heating at 50°C yielded (1). Reaction of (1) and AA in pyridine in the molar ratio of 1:2 by boiling yielded mainly di-*p*-methoxybenzoylmelamine, mp. 205–6°C, (3). Tri-*p*-methoxybenzoylmelamine, mp. 222–3°C, (4), was obtained from M and AA in the molar ratio of 1:4.5 by fusion at 180–200°C.

メラミン (M) のアシル誘導体は前報^{1)–4)} に述べたようにMに酸無水物を反応させて得られる。本報においてはMと*p*-メトキシ安息香酸無水物すなわちアニス酸無水物 (AA) を図 1 に示す経路によって反応させ、4 種の新化合物 ((1)–(4)) を合成したので報告する。

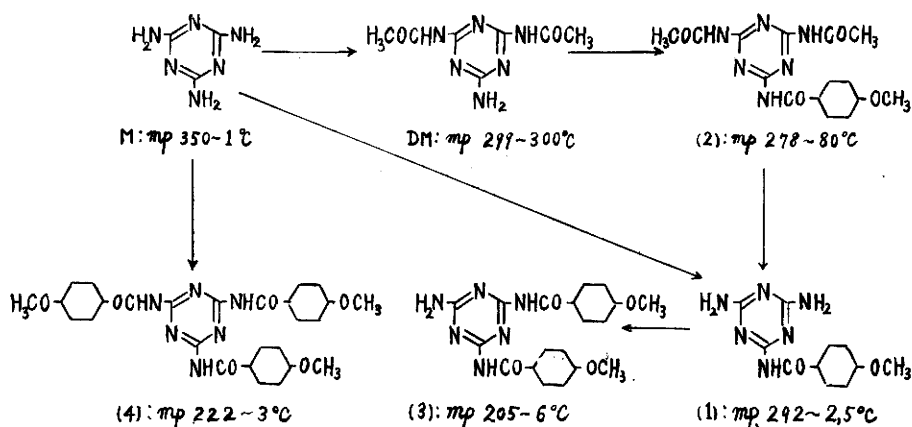


図 1

1. アニス酸

アニスアルデヒドよりアニス酸を合成する方法として空気酸化⁵⁾, ニトロベンゼン存在下で日光を作用させる方法⁶⁾, Cannizzaro 反応⁷⁾, 過硫酸ソーダ酸化⁸⁾ および電解酸化⁹⁾ などが報告されているが著者らは実験室的に製造する比較的簡便な過マンガン酸カリ酸化を用いた。アニスアルデヒド

* 助手 ** 教授 *** 卒論学生 (繊維染料学科)

ドに過マンガン酸カリ溶液を加え、55~60°Cで6.3 hr 酸化し、アニス酸を収率87%で得た。

2. アニス酸無水物 (AA)

アニス酸よりAAを合成するには種々の方法^{11)~17)}が報告されているが、著者らはBerlinerら¹⁶⁾の無水酢酸法を採用した。二、三の条件を変えて検討した結果を表1に示す。

アニス酸と無水酢酸を煮沸、生成する酢酸を無水酢酸とともに徐々に留出させながら(著者らの知見から留出量は用いた無水酢酸の

表 1

実験番号	アニス酸(g)	無水酢酸		反応時間(hr)	留 出 量		粗 AA		
		(g)	理論倍数		(g)	(%)	収量(g)	mp(°C)	収率(%)
1	10	50.3	15	6	32.5	65	5.0	97	53
2	10	50.3	15	10	33	66	7.0	97~8	74
3	10	67.1	20	6	43.8	65	6.7	97~8	71

約2/3にした。)反応させ、後減圧にて濃縮し、得られた結晶を氷冷のもと2%炭酸ソーダ溶液で処理し、まじっている未反応のアニス酸を除き粗生成物とした。

文献記載の条件で追試した結果は収率53%にとどまり(No.1), 反応時間10 hrにすると収率は向上した(No.2)。無水酢酸の理論倍数を20にするとNo.2に比較して反応時間を短縮することができた(No.3)。

常法により、28%アンモニア水と加温すると、文献¹⁹⁾の融点と一致するp-メトキシベンズアミドが収率85%で得られた。

3. p-メトキシベンゾイルメラミン類

3.1 モノ-p-メトキシベンゾイルメラミン

MとAAをピリジン中で6.5 hr 煮沸反応させ、(1)を収率49%で得た。Mは煮沸時完全に溶けていないが反応が進むにつれて一部不溶のMは溶け、4.5 hrで溶け終わった。なお未反応のMが20%回収された。

Mに対するAAの反応性は安息香酸無水物¹⁾、クロル安息香酸無水物類³⁾(以上はピリジン溶媒)およびニトロ安息香酸無水物類⁴⁾(ジオキサン溶媒)に比べて低下していた。

前述の反応時のM溶解時間がMに対する置換安息香酸無水物類の反応性の一応の目安と考えられる。ピリジン溶媒を用いたMのモノアシル化のM溶解時間を前報^{1),3)}を参照してまとめると表2

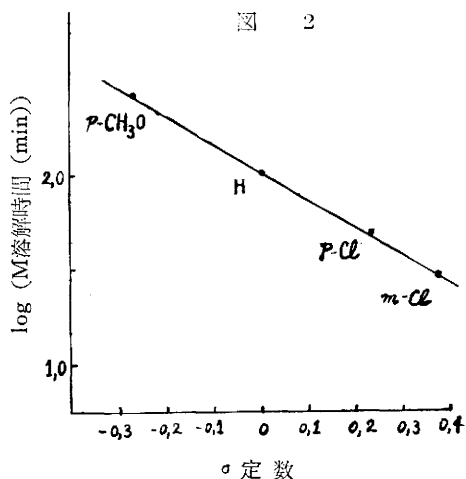
表 2

$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \quad \text{O} \quad \text{R} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R} \end{array}$	M溶解時間 (min)
p-CH ₃ O	270
H	105
p-Cl	50
m-Cl	30

のとおりである。

M溶解時間と反応速度定数は直線関係にあるので、log(M溶解時間)とHammettの置換基定数σをプロットした結果、図1に示したように一応Hammett則を満足し、S_N2型であると考えられる。従ってAAの反応性の低下はp-メトキシ基の電子供給性によるものであろう。

図 2



3.2 モノ-p-メトキシベンゾイルジアセチルメラミン (2) およびその部分ケン化

前報¹⁾³⁾⁴⁾で述べたようにジアセチルメラミン(DM)と置換安息香酸無水物類を熔融反応させてモノ置換ベンゾイルジアセチルメラミンを合成し、これより2個のアセチル基を部分ケン化する方法によってもモノ置換ベンゾイルメラミンは得られる。

上記の溶融反応は200°C付近, 1 hr以下で行なわれ, モノ置換ベンゾイルジアセチルメラミンを好収率で得た。AAの場合3.1で述べたようにその反応性の低下が予想されるので201~4°Cで2hr溶融反応し(2)を収率71%で得た。

ついで(2)に5%カセイソーダ溶液を加え, 50°Cで3.5min加温して(1)を収率53%で得た。

3.3 ジ-*p*-メトキシベンゾイルメラミン(3)

(1)のピリジン溶液にAAを加えて28hr煮沸反応させ, (3)を収率12%で得, また(4)が収率8%で副生していた。なお未反応(1)が46%回収された。未反応(1)の回収率が高く, (3)が低収率であることはAAの低反応性によると考えられるが著量の(4)が得られたことは(3)において2つの電子供給性の*p*-メトキシ基によってアミノ基上の電子密度が増加し, そのアシル化が比較的容易になるためと推定した。

3.4 トリ-*p*-メトキシベンゾイルメラミン(4)

一般にトリ置換体はMと酸無水物を溶融反応させることによって高収率で得られる。

前報²¹⁻⁴⁾に述べた反応条件とほぼ同様にして, 即ちMとAAを180~200°Cで20min溶融反応させて(4)を収率88%で得た。

実 験 の 部

Mは工業製品を水より再結晶して得た mp 350~1°Cのものを用いた。DMはMと無水酢酸より文献¹⁸⁾により合成した。mp 299~300°C。ピリジンは市販品をカセイソーダで乾燥し, 蒸留したものを用いた。bp 113~4°C。

1. アニス酸の合成

市販アニスアルデヒド 140 g 水 700 cc に懸濁させ, かきまぜながら 55~60°Cで水 3900 cc に過マンガン酸カリ278 gを溶かした溶液を6.3hrにわたって滴下, 酸化した。最初の2.5hrで過マンガン酸カリ溶液の約90%が反応し, 漸次反応速度は低くなった。過マンガン酸カリ溶液を加え, 約40minを経てもその色が消えない点をもって反応の終点とした。反応後アルコールを加えて過剰の過マンガン酸カリを分解し, 放冷, 生成して二酸化マンガンをろ別し, ろ液を濃塩酸で中和, 析出した沈殿をろ過し, 粗アニス酸 mp 180.5~1.5°C, 136.4 g (収率87%)を得た。これを150倍量の水より再結晶して精製品 mp 181~1.5°C (文献¹⁰⁾ mp 185°C)を得た。

2. アニス酸無水物(AA)の合成

アニス酸 10.0 g と無水酢酸 (bp 137~8°C) 50.3 g (理論量の15倍)を煮沸, 生成する酢酸を無水酢酸とともに徐々に留出させながら10hr反応させた(留出量33g)。つぎに減圧にて過剰の無水酢酸を除き, 放冷, 析出した結晶をろ過して mp 93~6°Cのもの7.4gを得, このものを氷冷のもと2%炭酸ソーダ溶液で処理し, mp 97~8°Cの粗製品7.0g (収率74%)を得た。粗製品を約1.5倍量のベンゼンより再結晶して針状結晶 mp 97.5~8.5°CのAA (文献¹⁶⁾ mp 98.5~8.8°C)を得た。

3. *p*-メトキシベンズアミドの合成

AA 2.0 g に28%アンモニア水 3.4 gを加え, 55~60°Cで1hr反応させた。放冷, ろ過して(ろ液A) mp 165~6°Cの粗製品0.9g (収率85%)を得, このものを10倍量の水より再結晶して針状結晶 mp 166~7°C (文献¹⁹⁾ mp 166.5~7.5°C)を得た。ろ液Aを塩酸酸性にして mp 177~80°Cのアニス酸(標品と混融試験により一致)0.8gを得た。

4. *p*-メトキシベンゾイルメラミン類

4.1 モノ-*p*-メトキシベンゾイルメラミン(1)の合成

M 1.50 g とピリジン540 ccを約30min煮沸し, 放冷約100°Cに冷えてからAA 6.90 g (モル比

1:2) を加え, 6.5 hr 煮沸反応させた。Mは4.5 hr で完全に溶解した。反応後放冷し析出した結晶を集め (ロ液B), mp 291~2°C の粗 (1) 0.86 g (C) を得た。ロ液Bを減圧にて約 75 cc まで濃縮, 放冷, ロ過して mp 281~90°C のもの 1.15 g を得, これを熱水 25 cc で処理して (ロ液D), mp 290~1°C の粗 (1) 0.66 g (E) を得た。(1) の合計収量は 1.52 g (C + E) で収率は49%であった。Cを400倍量のピリジンより再結晶して, 無色針状結晶 mp 292~2.5°C の (1) (N実験値 32.28%, 計算値32.31%; 水上 (1 mmHg) 2 hr 乾燥) を得た。ロ液Dより未反応M, mp 324~7°C, 0.3 g を回収した。

4.2 モノ-α-メトキシベンゾイルジアセチルメラミン (2) の合成

DM 3.0 g と AA 8.2 g (モル比1:2) を 201~204°C で 2 hr 熔融反応させた。反応中生成したアニス酸の昇華が認められた。得られた反応混合物を熱ベンゼン 40 cc で 3 回, ついで熱水 250 cc で 2 回処理し, mp 265~72°C の粗 (2) 3.5 g (収率71%) を得た。このものを約60倍量のニトロベンゼンより数回再結晶したが mp 267~74°C で一定となり, 融点範囲が長いのでなお不純と考え, さらにこのものを約200倍量のジオキサンより再結晶して無色針状結晶 mp 278~80°C の (2) (N実験値24.01%, 計算値24.42%; 水上 (1 mmHg) 3 hr 乾燥) を得た。

4.3 (2) の部分ケン化による (1) の合成

(2), mp 276~9°C, 0.40 g を少量のアセトンでぬり, 5% カセイソーダ溶液 4 cc を加え, 50°C で 3.5 min 加温, 部分ケン化した。(2) は完全に溶解した。放冷後 2 N-塩酸にて pH 8 に中和析出した沈殿をロ過して mp 278~80°C のもの 0.22 g を得, これを熱水 5 cc にて処理して, mp 281~3°C の粗 (1) 0.16 g (収率53%) を得, ピリジンより再結晶した精製品は無色針状結晶 mp 290~1°C で (1) の標品と混融試験して一致した。

4.4 ジ-α-メトキシベンゾイルメラミン (3) の合成

(1), mp 291~2°C, 0.50 g および AA 1.10 g (モル比1:2) をピリジン 150 cc 中で 28 hr 煮沸反応させた。反応後, 減圧にてピリジンを約 5 cc まで濃縮し, 未反応 (1), mp 285~90°C, 0.23 g をロ別し, さらにロ液を減圧にて蒸発乾固して残留物, mp 105~60°C のもの 1.6 g (F) を得た。F, 0.8 g を熱メタノール 16 cc で処理し不溶物, mp 125~30°C, 0.09 g (G) をロ別し, ロ液に水 100 cc を加えて析出した沈殿をロ過, mp 120~65°C のもの 0.35 g を得た。このものを氷冷のもと 2% 炭酸ソーダ溶液で処理し, 残留物 mp 135~60°C のもの 0.25 g を得た。このものを100倍量のアセトンより再結晶して無色プリズム状結晶 mp 205~6°C の (3) (N実験値 21.15%, 計算値 21.32%; キシレン上 (1 mmHg) 4 hr 乾燥) 0.03 g (H) を得た。なお残りの F, 0.8 g を上と同様に処理して (熱メタノール処理の残留物 mp 125~30°C, 0.09 g (I)) mp 205~6°C の (3), 0.06 g (J) を得たので (3) の合計収量は 0.09 (H + J) で収率は12%であった。G + I をベンゼンより再結晶して mp 220~1°C の (4) ((4) の標品と混融試験により一致) 0.08 g (収率 8%) を得た。

4.5 トリ-α-メトキシベンゾイルメラミン (4) の合成

M 0.50 g および AA 5.10 g (モル比1:4.5) を 180~200°C で 20 min 熔融反応させた。Mは約 3 min で溶解した。このものを熱メタノール 150 cc で, ついで熱水 40 cc で処理し, mp 219~21°C の粗 (4) 1.84 g (収率88%) を得た。このものを100倍量のベンゼンで, ついで50倍量のジオキサン-水 (1:1) より再結晶して無色プリズム状結晶 mp 222~3°C (4) (N実験値16.06%, 計算値 15.91%; キシレン上 (3 mmHg) 4 hr 乾燥) を得た。

(日本化学会, 高分子学会, 日本繊維機械学会, 繊維学会連合福井地方大会 (1959年11月4日) 講演)

文 献

- 1) 大島, 北島: 福井大学工学部研究報告 **2-2**, 78 (1953)
- 2) 大島, 北島: 同 上 **6-1~2**, 41 (1957)
- 3) 大島, 北島ら: 同 上 **7-1~2**, 1 (1958)
- 4) 大島, 北島ら: 同 上 **9-1~2**, 1 (1960)
- 5) Rossel: *Ann* **151**, 31 (1869)
- 6) Ciamician, Silber: *Gazz. Chim. ital.* **36** II, 197 (1906)
- 7) Cannizzaro, Bertagnini: *Ann.* **98**, 189 (1856)
- 8) Elbs, Lerch: *J. prakt. Chem.* [2] **93**, 1 (1917)
- 9) Fichter, Ris: *Helv. chim. Acta.* **7**, 807 (1924)
- 10) Haris, Frankforter: *J. Am. Chem. Soc.* **48**, 3149 (1926)
- 11) Pisani: *C.r.* **44**, 837 (1857)
- 12) Adams, Wirth, French: *J. Am. Chem. Soc.* **40**, 426 (1918)
- 13) Robinson, Shinoda: *J. Chem. Soc.* **127**, 1980 (1925)
- 14) Robinson, Venkataraman: *ibid.* **1926**, 2346.
- 15) Heap, Robinson: *ibid.* **1929**, 69.
- 16) Berlimer, Altschul: *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 4110 (1952)
- 17) Lawson: *J. Chem. Soc.* **1954**, 3363.
- 18) Ostrogovich: *Gazz. chim. ital.* **65**, 566 (1935)
- 19) Bamberger, Pemsel: *Ber.* **36**, 370 (1903)

(受理年月日 昭和37年9月3日)